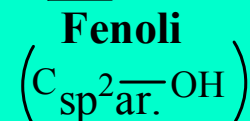
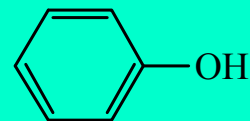
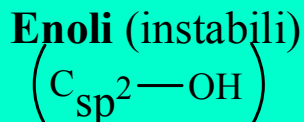
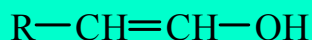
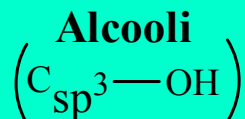
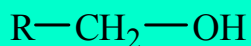


COMPUȘI HIDROXILICI

COMPUȘI HIDROXILICI

➤ Clasificarea compușilor hidroxilici



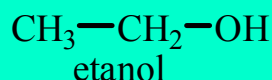
I. ALCOOLI

➤ Formula generală: **R-OH**

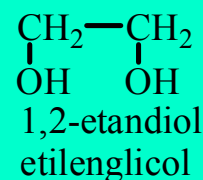
➤ Clasificarea

1. În funcție de numărul grupărilor hidroxil

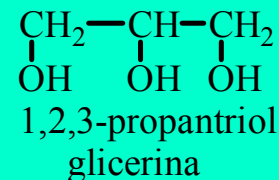
❖ monoalcooli



❖ dialcooli (dioli)



❖ polialcooli (polioli)

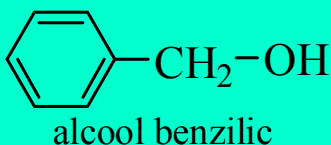
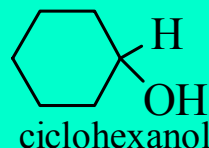
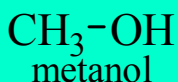


2. În funcție de natura radicalului hidrocarbonat

❖ saturați

❖ nesaturați

❖ ciclici



ALCOOLI

3. În funcție de natura carbonului la care este legată gruparea OH

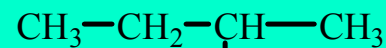
❖ primari

❖ secundari

❖ terțiari



alcool n-butilic
1-butanol



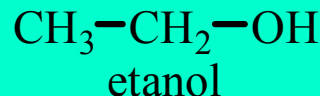
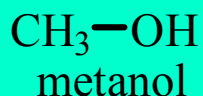
alcool sec-butilic
2-butanol



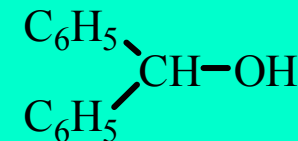
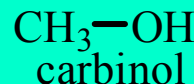
alcool tert-butilic
2-metil-2-propanol

➤ Nomenclatura

1. Denumiri IUPAC:

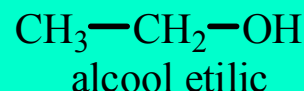
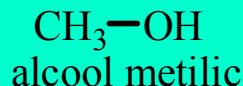


❖ “carbinol” = denumire acceptată IUPAC

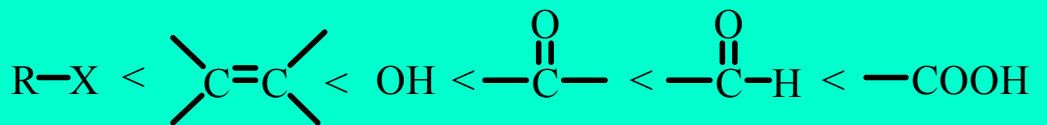


difenil-carbinol

2. Denumiri uzuale:

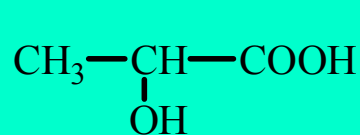


❖ Ordinea priorității funcțiilor la compușii cu funcțiuni mixte:

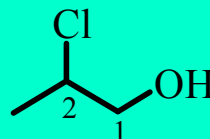


crește prioritatea funcțiunii

Ex.:



acid 2-hidroxi-propionic
acid lactic

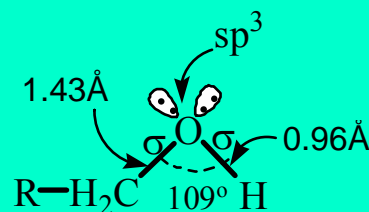
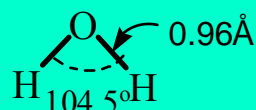


2-cloro-1-propanol

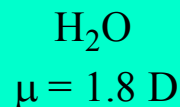
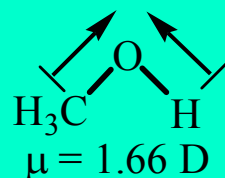
ALCOOLI

➤ Structura

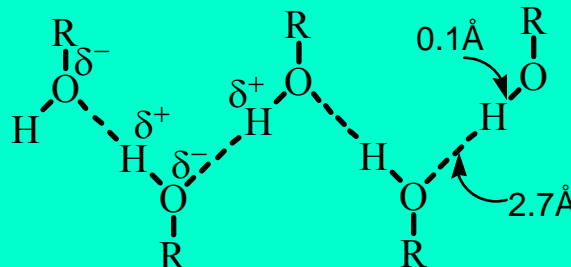
❖ Alcoolii - derivați ai apei



❖ Alcoolii - molecule polare



❖ Formarea legăturilor de hidrogen



$$E_{\text{leg. H}} = 5 \text{ Kcal/mol}$$

➤ Proprietăți fizice

- solubilitate mare în apă (datorită formării legăturilor de hidrogen cu apa)
- au puncte de fierbere (T_f) ridicate (datorită formării asociațiilor moleculare)
- în seria alcoolilor primari, T_f crește cu 20°C pentru fiecare grupare metilen (CH_2)
- T_f scad în ordinea:

Alcool primar > alcool secundar > alcool terțiar

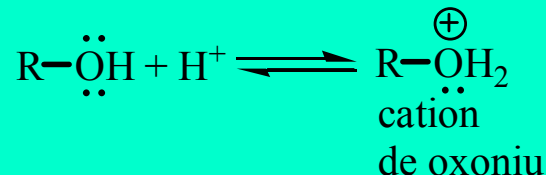
➤ Reactivitatea chimică

- I. Reacții datorate grupării OH
- II. Reacții datorate polarizării legăturii C-OH $\text{R}-\overset{\delta^+}{\text{CH}_2}-\overset{\delta^-}{\text{OH}}$
- III. Reacții de α,β -eliminare $\text{R}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{OH}$
- IV. Reacții de oxidare

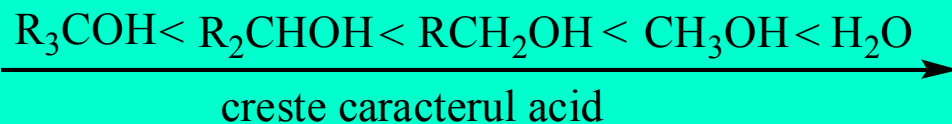
I. Reacții datorate grupării OH

1. Alcoolii prezintă caracter amfoter

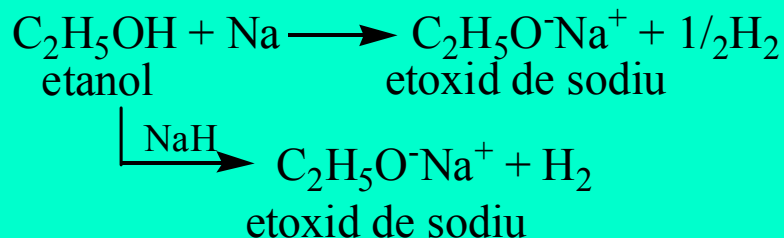
❖ **Caracter de baze Lewis** – datorită electronilor neparticipanți de la oxigen



❖ **Caracter slab acid** ($\text{pK}_a = 16-19$) – datorită efectului +Is al radicalului alchil

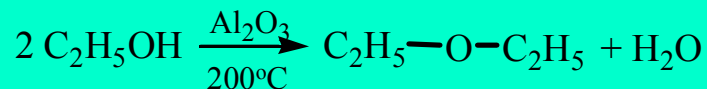


a. Formarea alcoxizilor



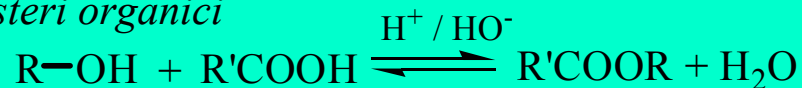
ALCOOLI

2. Formarea de eteri – eliminarea intermoleculară a apei în condiții energice

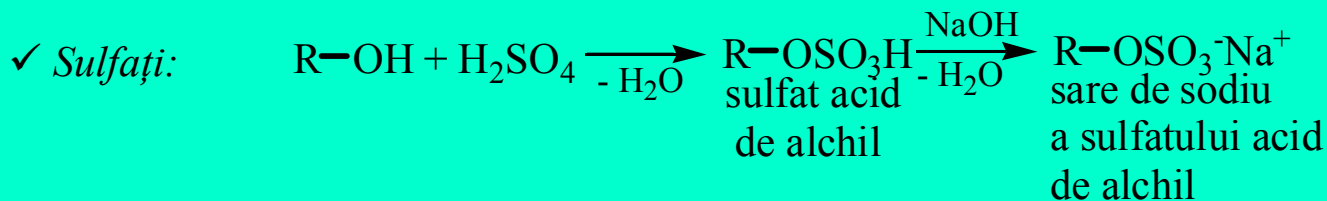


3. Formarea de esteri

a. Esteri organici



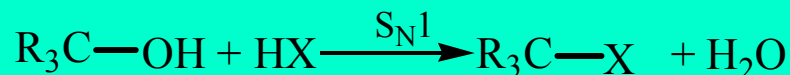
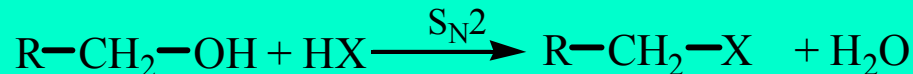
b. Esteri anorganici



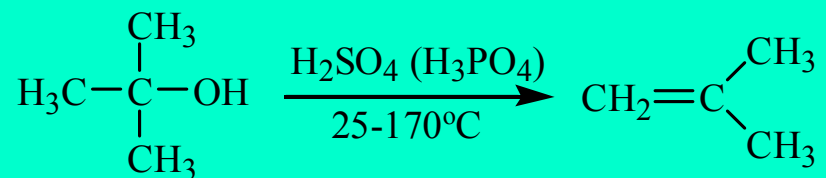
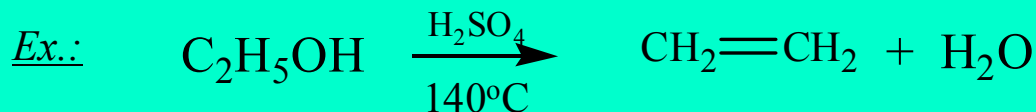
ALCOOLI

II. Reacții datorate polarizării legăturii C-OH

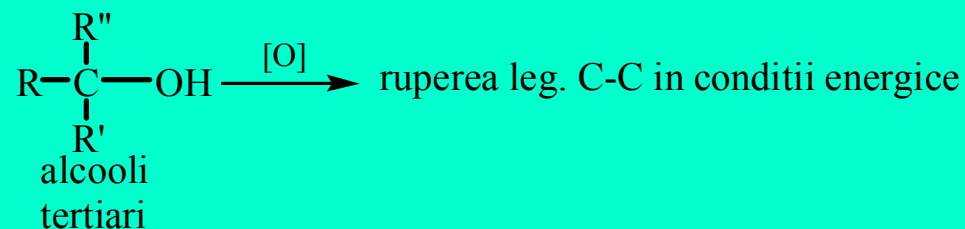
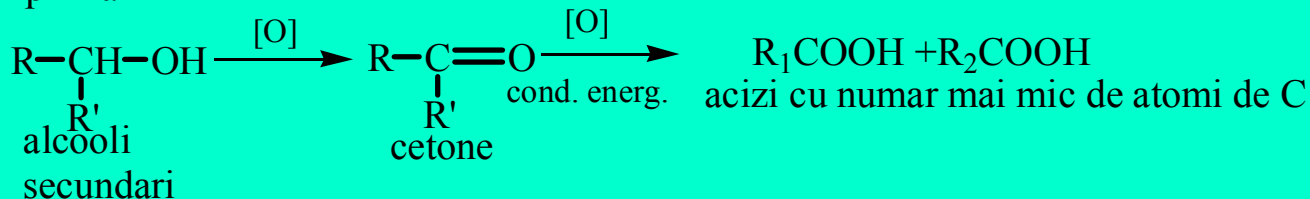
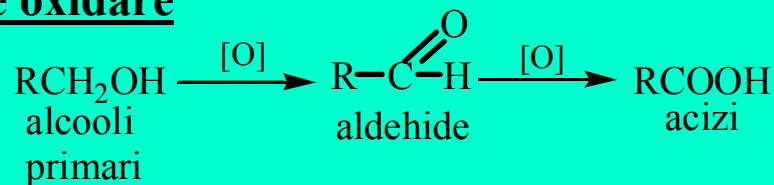
1. Substituția nucleofilă a grupei OH cu halogeni



III. Reacții de α,β -eliminare



IV. Reacții de oxidare



❖ Agenți oxidanți folosiți:

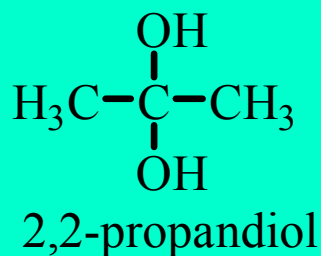
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în soluție slab acidulată de H_2SO_4 (**condiții blânde**)
- $\text{KMnO}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ (**condiții energice**)
- acid cromic obținut *in situ* din CrO_3 și H_2SO_4
- anhidridă cromică (CrO_3) complexată cu piridină ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) în HCl

DIOLI

➤ Clasificarea diolilor

Dioli geminali

HOCH_2OH
metandiol
(foarte nestabil)

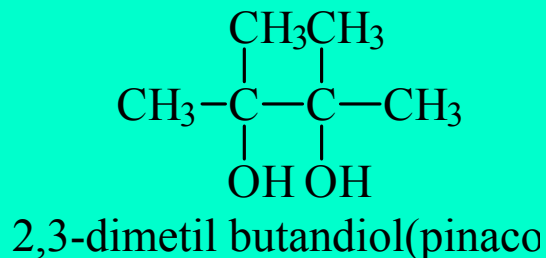


Dioli disjuncți

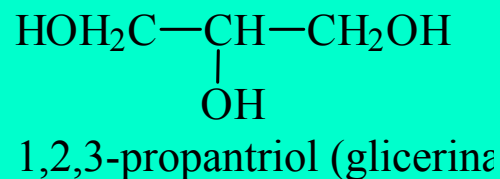
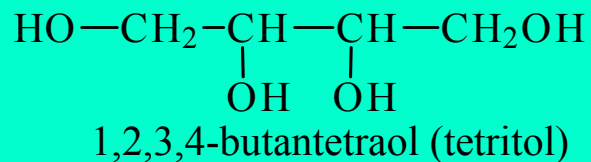
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
1,4-butandiol

Dioli vicinali = glicoli

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
1,2etandiol
(glicol sau etilenglicol)



Polioli



FENOLI

II. FENOLI

➤ Formula generală: **Ar-OH**

➤ Clasificarea

1. În funcție de numărul grupărilor hidroxil

❖ fenoli monohidroxilici

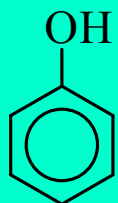
❖ fenoli polihidroxilici

➤ Nomenclatura

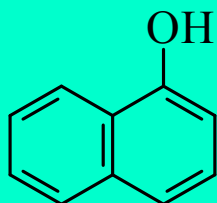
1. Denumiri IUPAC: *hidroxilarene*

2. Denumiri uzuale

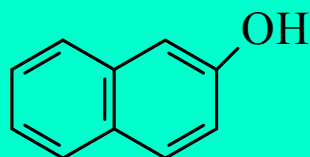
Ex.:



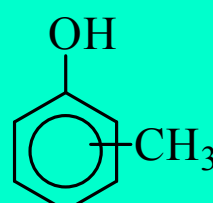
fenol
(benzenol)



α -naftol



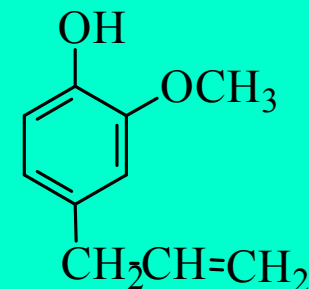
β -naftol



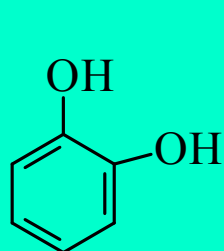
crezol
(o, m, p)



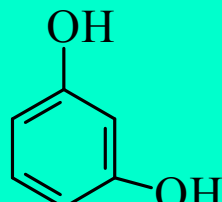
timol



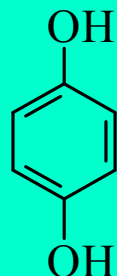
eugenol



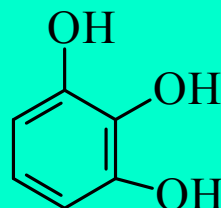
pirocatehina



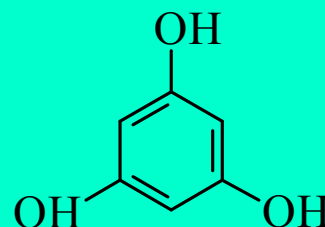
rezorcina



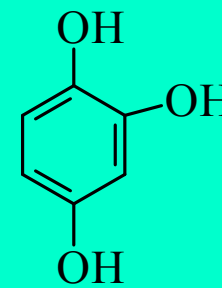
hidrochinona



pirogalol



fluoroglucina

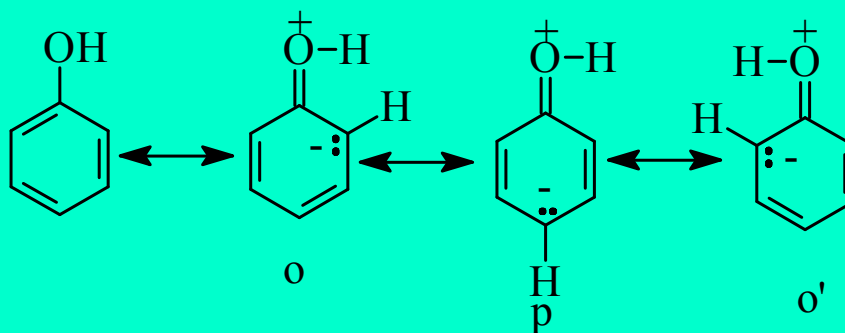


hidroxihidrochinon¹⁰

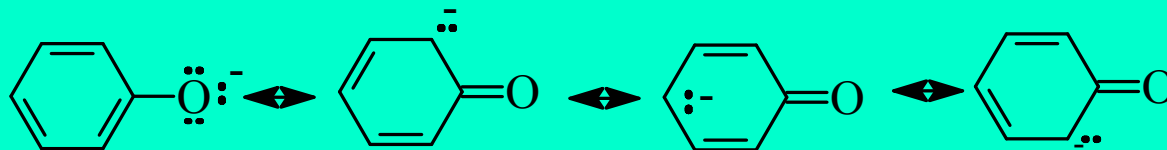
FENOLI

➤ Structura

- ❖ Prezintă caracter aromatic pronunțat comparativ cu arenele.
- ❖ Datorită conjugării p- π nucleul aromatic este activat, cu densitate de electroni mărită în mod selectiv în pozițiile orto (o) și para (p) iar oxigenul este parțial pozitivat



- ❖ Au caracter mai polar decât alcoolii corespunzători
- ❖ Formează legături de hidrogen.
- ❖ Fenoxidul este mai stabilizat prin conjugare decât fenolul.



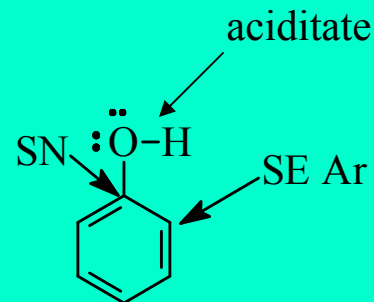
FENOLI

➤ Proprietăți fizice

- cu excepția m-crezolului, cristalizați, cu miros caracteristic,
- puțin solubili în apă, ușor solubili în alcool și eter
- Temperatura de topire a fenolului este 43°C (a ciclohexanolului este 25,5°C) iar cea de fierbere este 181°C (ciclohexanol, 161°C)

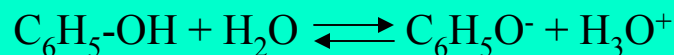
➤ Proprietăți chimice

- Reacții datorate grupării OH
- Reacții datorate nucleului aromatic
- Reacții de oxidare
- Reacții de culoare

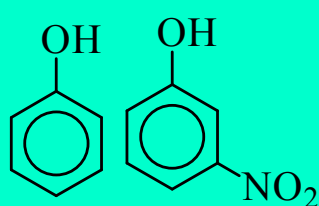


1. Aciditatea fenolilor

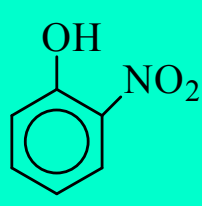
❖ Datorită conjugării p- π atomul de oxigen se pozitivează, atrage electronii π din legătura -OH, astfel încât H se protolizează ușor. Fenolul prezintă caracter acid mai pronunțat decât alcoolii



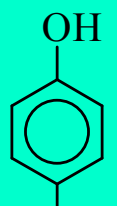
Aciditatea fenolilor: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} > \text{HOH} > \text{CH}_3\text{OH}$



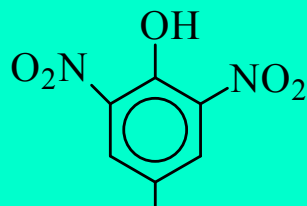
m-nitrofenol
32 ori



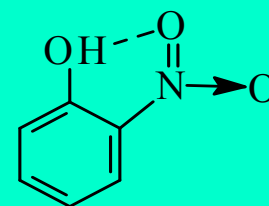
o-nitrofenol
44 ori



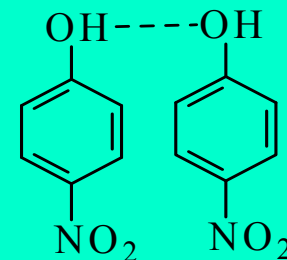
p-nitrofenol
56 ori



2,4,6-trinitro-
fenol
caracter
puternic acid



o-nitrofenol



p-nitrofenol
12

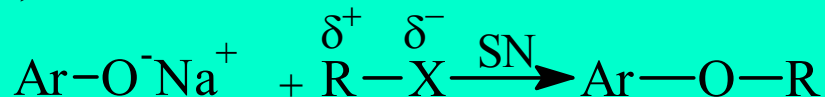
2.Reacții caracteristice grupării OH

a) formarea sărurilor- fenoxizi



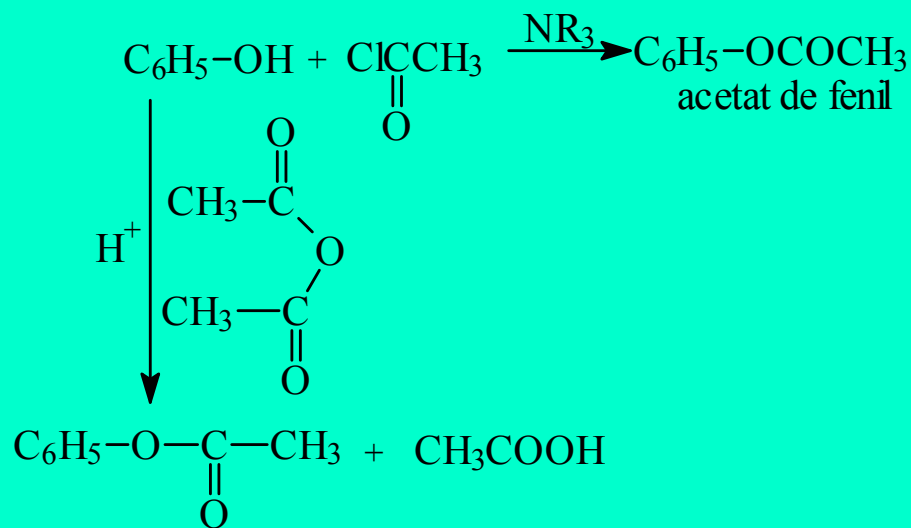
❖ *Bazicitatea fenoxizilor:* $C_6H_5O^- < HO^- < CH_3O^-$

b) formarea eterilor



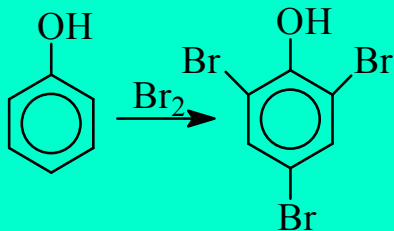
Metoda generală de obținere a eterilor nesimetrice cu radicalul fenil

c) formarea esterilor

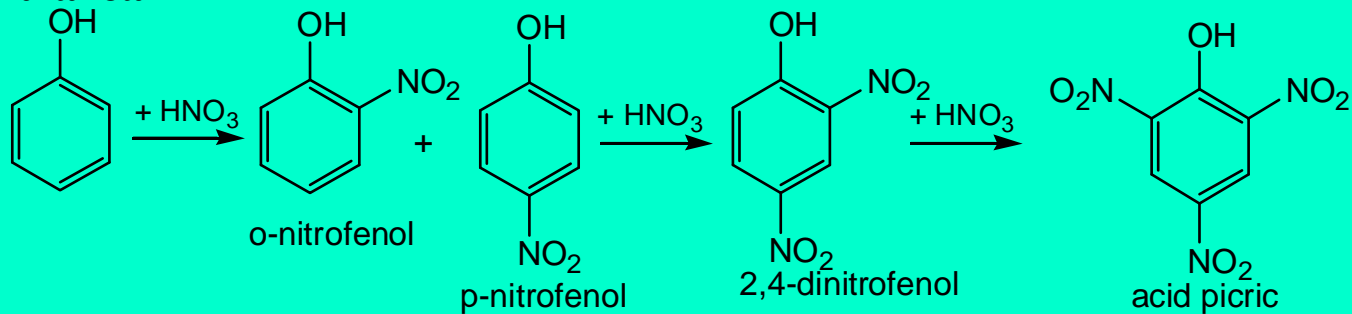


3. Reacții la nucleul aromatic

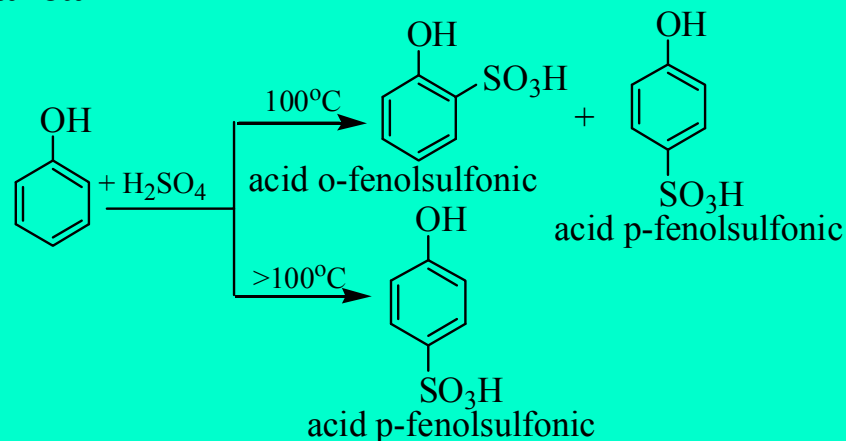
a) Halogenarea



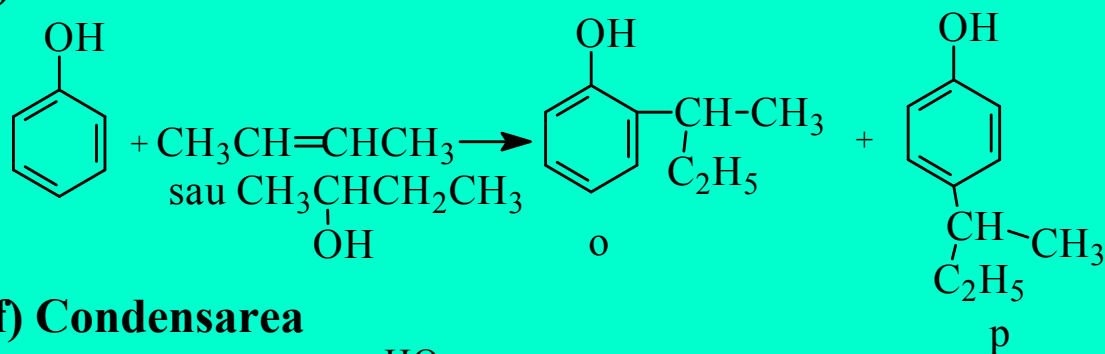
b) Nitrarea



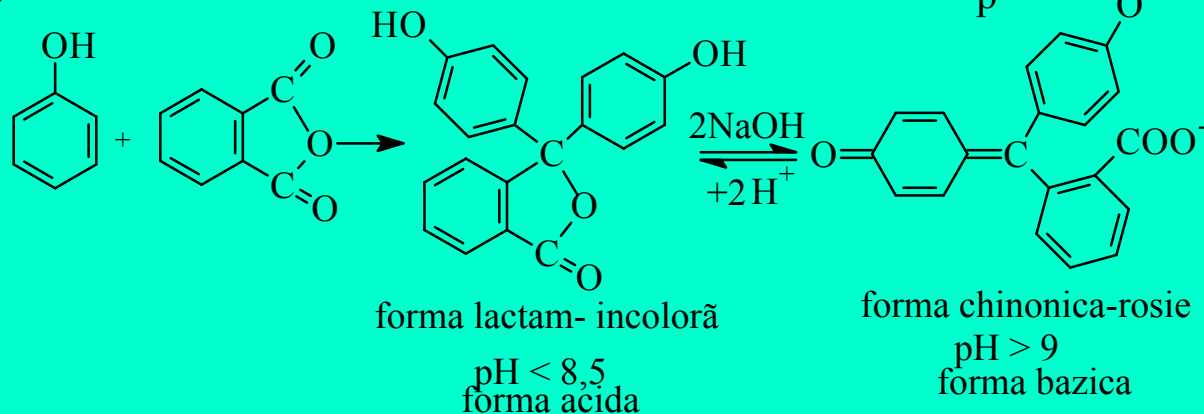
d) Sulfonarea



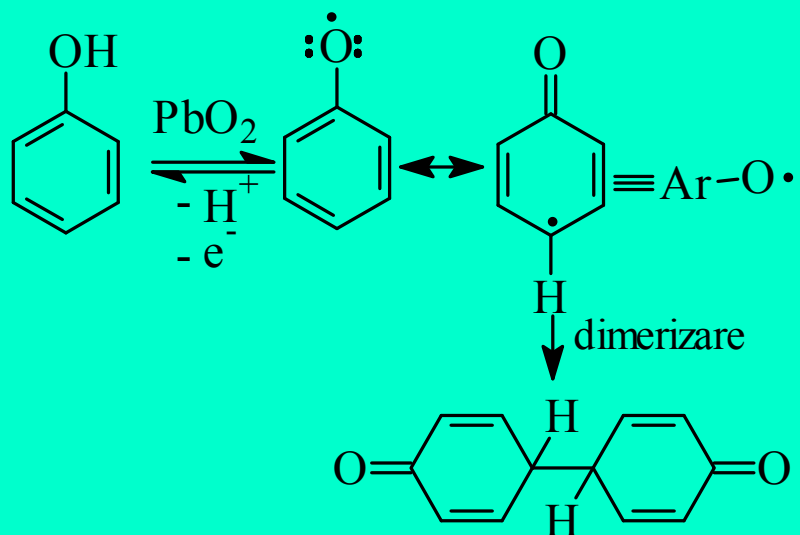
e) Alchilarea



f) Condensarea

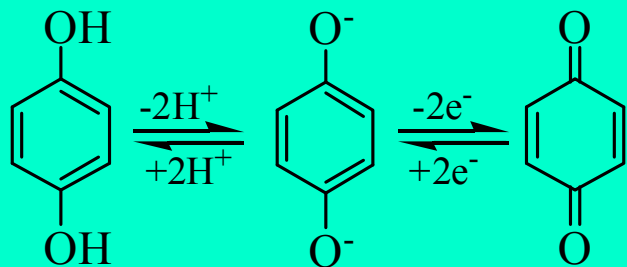


4. Oxidarea fenolilor



❖ *Antioxidanți fenolici*

▪ hidrochinona

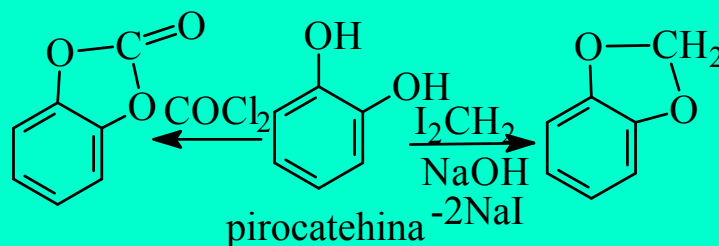


5. Reacții de culoare

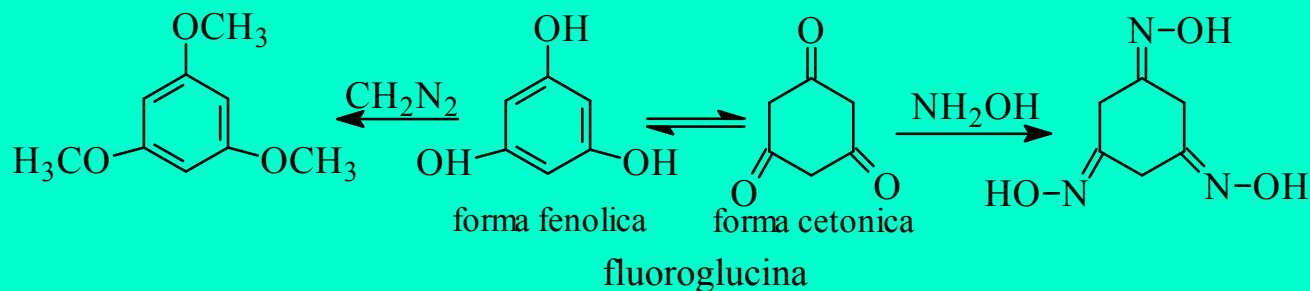
❖ *reacția cu soluția apoasă de $FeCl_3$ este caracteristică fenolilor*: fenolul - roșu violet, crezoli - albastru, pirocatehina - verde, pirogalolul - albastru-negru

II. Polifenolii au ca reacții specifice :

1. formarea de eteri ciclici



2. Tautomeria ceto-fenolică



➤ Reprezentanți

- **Fenolul (benzenolul)** este un produs incolor, solid, cristalizat în ace, cu miros specific. În contact cu aerul devine roșiatic datorită oxidării. Este toxic, în contact cu pielea producând arsuri. Se utilizează pentru obținerea fenoplastelor, coloranților, medicamentelor (aspirina).
- **Crezoli (o-,m,-p-metilfenoli)** se separă tot din gudroane, ca și fenolul. Au acțiune bactericidă mai puternică decât fenolul. Se folosesc, sub formă de emulsie cu o soluție de săpun, ca antiseptici. Acțiunea bactericidă crește la alchifenoli cu creșterea catenei, atingând un maxim la C5, după care scade din nou cu creșterea catenei.
- **Timolul, 3-metil-6-izopropilfenolul**, se găsește în uleiul de cimbru sau lămâioară. Este dezinfectant slab. Prin hidrogenare trece în mentol.
- **Carvacrolul, 2-metil-5-izopropilfenolul** (izomer cu timolul) se găsește în uleiul de chimion și de cimbru de grădină.
- **Naftolii α, β** se găsesc de asemenea în gudroanele cărbunilor. Sunt foarte puțin solubili în apă dar se dizolvă în alcool și eter. Naftolii sunt folosiți ca intermediari în sinteza coloranților.
- **Fenolii polihidroxilici** nu se găsesc în natură dar derivați ai lor se întâlnesc în regnul vegetal. Fenolii polihidroxilici sunt compuși solizi, solubili în apă și alcooli, greu solubili în hidrocarburi. Sunt mai reactivi decât fenolii monohidroxilici.

FENOLI

- **Pirotehina** se găsește în produsele de pirogenare a lemnului sub forma eterului monoetilic, **gaiacol**, antiseptic slab (ca sare de potasiu sunt antiseptici respiratorii). 1,2-Dimetoxibenzenul, numit **veratrol**, este un lichid cu miros plăcut ce se folosește la sinteza papaverinei.
- **Rezorcinolul** este un compus cristalin, incolor, foarte solubil în apă. Prin tratare cu amoniac conduce la m-aminofenol, intermediar în obținerea acidului p-aminosalicilic (PAS) folosit în terapia tuberculozei. Rezorcinolul este un dezinfectant ușor folosit în dermatologie. La tratarea acestuia cu ICl și HCl , soluție apoasă, se formează 1,3,5-triodorezorcinol, numit ridoxol, cu acțiune antivirală și antimicotică.
- **Hidrochinona** este folosită ca antioxidant, revelator fotografic și în dermatologie și cosmetică, ca antiseptic și conservant.
- **Pirogalolul** se găsește în diferite produse vegetale sub formă de eteri. Pirogalolul în soluție alcalină are afinitate pentru oxigen. Soluțiile alcaline de pirogalol, absorbind cantitativ oxigenul, sunt folosite la dozarea volumetrică a oxigenului. Este folosit și ca revelator fotografic.
- **Floroglucina** se întâlnește în natură sub formă de glucozid. Are caracter reducător moderat și proprietăți antiseptice.
- **Tetrahidrocanabinolul** este principala componentă din marihuana, utilizat din antichitate pentru proprietățile fiziologice.

